

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019054

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-435792
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日

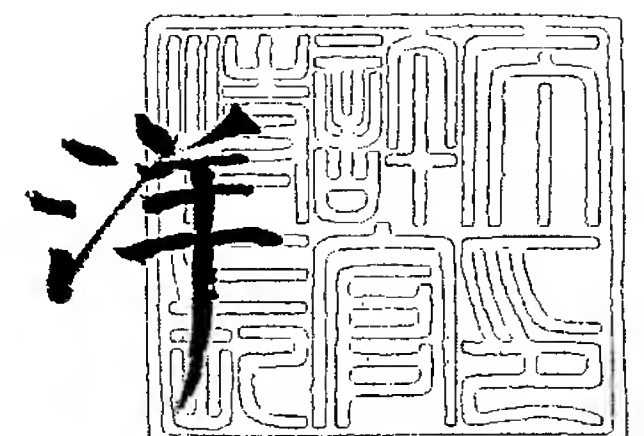
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 3 5 7 9 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 5 7 9 2]

出 願 人
Applicant(s): 東 洋 紡 績 株 式 会 社

2 0 0 5 年 3 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-0897
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 69/00
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社ポリマー開
 発センター内
 【氏名】 丸山 岳
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社ポリマー開
 発センター内
 【氏名】 鈴木 健太
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社ポリマー開
 発センター内
 【氏名】 片寄 一夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078282
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山本 秀策
【選任した代理人】
 【識別番号】 100062409
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安村 高明
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森下 夏樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001878
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0209969

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) を含むポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物であって、該組成物中のリン原子 (P) とナトリウム原子 (Na) の含有量が、下記式 (1) および (2) を満たす、組成物：

$$30 \leq P < 200 \text{ ppm} \cdots (1)$$

$$3.0 < \text{Na} / \text{P} \text{ モル比} < 7.0 \cdots (2)$$

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、カラー b 値 (C o - b) が下記式 (3) を満たす、ポリアミド樹脂組成物：

$$-3 < \text{C o - b} < 5 \cdots (3)$$

【請求項 3】

請求項 1 または 2 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物であって、背圧上昇係数 K^* が、下記式 (4) を満たすポリアミド樹脂組成物：

$$0 < K^* < 15 \cdots (4)$$

ここで、 K^* は背圧上昇係数

$$K^* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$

であり、式中、 ΔP (MPa) は、ギヤポンプ二次圧の T 時間後の圧力と初期圧との差であり、 T (hr) は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、 Q (kg/hr) は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そして S (cm²) は、フィルターの濾過面積であり、

フィルター濾過径は 20 μm である。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、それらを重合および成形する際の熱安定性に良好で、かつ、色調に優れ、かつ、フィルター背圧上昇の少なく、生産性に優れたポリアミド樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリアミドは物理的、機械的特性に優れていることから中空成形容器、フィルム、シート包装材料、エンジニアプラスチック、繊維などの用途に幅広く使用されている。ナイロン66などの脂肪族ポリアミドが代表例であるが、これら他の、パラキシリレンジアミン(PXDA)やメタキシリレンジアミン(MXDA)などの芳香族ジアミンを原料として用い、吸水性の低減や弾性率の向上などを実現したポリアミドも多数知られている。

【0 0 0 3】

ポリアミドは、熱に対してポリエステル等より比較的不安定であり、熱劣化や熱酸化劣化によりゲル化や黄変等を起こすことがある。

【0 0 0 4】

ポリアミドの熱劣化を抑える方法として、ポリアミド中にホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ金属を添加する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。これらは、ポリアミド中の三次元化した網状構造のゲル化の防止の方策であって、添加剤等のフィルター詰りに及ぼす影響については記載が無い。

【0 0 0 5】

ポリアミドの熱劣化を抑える方法として、ポリアミド中にホスフィン酸化合物、亜ホスホン酸化合物、ホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ金属とフェニレンジアミンおよび/またはその誘導体をポリアミドに対して0.01~2重量%と配合する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。これらについても、ポリアミド中の三次元化した網状構造のゲル化防止の方策であって、添加剤等のフィルター詰り等異物に関する記載が無い。

【0 0 0 6】

ポリアミドの融点以下でかつ酸素の存在しない系での熱劣化について防止する方法として、ピロ亜燐酸塩、有機ホスフィン酸のアミド化合物、亜リン酸のモノもしくはジエステルのマグネシウム塩もしくはバリウム塩、オルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩などを添加する方法が提案されている(例えば、特許文献3~6参照)。しかし、これらの文献にも、添加剤等のフィルター詰りに関する記載等はなく、後工程における生産性について、考慮していない。

【0 0 0 7】

また、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるポリアミドのゲル化物の防止対策として滑剤、有機リン系安定剤、ヒンダードフェノール類化合物、ヒンダードアミン類化合物から選ばれた少なくとも1種類以上を0.0005~0.5重量部添加して検討している(例えば、特許文献7参照)。これについても、フィルターに異物詰りの対策等の記載は確認できない。

【特許文献1】 特開昭49-45960号公報

【特許文献2】 特開昭49-53945号公報

【特許文献3】 特公昭45-11836号公報

【特許文献4】 特公昭45-35667号公報

【特許文献5】 特公昭45-12986号公報

【特許文献6】 特公昭46-38351号公報

【特許文献7】 特開2001-164109

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

本発明者らは前記の従来技術の問題点を解決するために鋭意検討の結果、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) を含むポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物であって、この組成物中のリン原子 (P) とナトリウム金属 (Na) の含有量について特定の範囲に規定することにより、フィルターを通過する際に、詰り物が少なく、色調も良好で生産性が高く、かつ重合時および成形時の熱劣化や熱酸化劣化が少ないポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

上記目的を達成するため、本発明においては、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) を含むポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂組成物のリン原子 (P) とナトリウム原子 (Na) の含有量について下記式 (1) および (2) :

$$30 \leq P < 200 \text{ ppm} \cdots (1)$$

$$3.0 < \text{Na} / \text{P} \text{ モル比} < 7.0 \cdots (2)$$

を満たすポリアミド樹脂組成物が提供される。

【0 0 1 0】

好ましい実施形態において、本発明のポリアミド樹脂組成物は、カラー b 値 (C o - b) が下記式 (3) :

$$-3 < \text{C o - b} < 5 \cdots (3)$$

を満たし得る。

【0 0 1 1】

好ましい実施形態において、本発明のポリアミド樹脂組成物は、背圧上昇係数 K^* について、下記式 (4) :

$$0 < K^* < 15 \cdots (4)$$

を満たし得、

ここで、 K^* は背圧上昇係数

$$K^* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$
であり、式中、 $\Delta P \text{ (MPa)}$ は、ギヤポンプ二次圧の T 時間後の圧力 - 初期圧であり、 $T \text{ (hr)}$ は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、 $Q \text{ (kg/hr)}$ は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そして $S \text{ (cm}^2\text{)}$ は、フィルターの濾過面積であり、

フィルター濾過径は $20 \mu\text{m}$ である。

【発明の効果】

【0 0 1 2】

本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、重合する際やそれらを成形する際の熱安定性に良好で、かつ、黄変の程度が少なく色調に優れ、かつ、フィルター背圧上昇が少なく、生産性に優れたポリアミド樹脂組成物に関する。本発明によれば、特定の量および比でリン化合物とナトリウム化合物とを含有することにより、フィルター詰まりを低く抑える一方で、重合および成形時の熱劣化に起因する黄変を生じにくいポリアミド樹脂組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 3】

以下、本発明のポリアミド樹脂組成物の実施の形態を具体的に説明する。

【0 0 1 4】

本発明に用いられるポリアミド樹脂のジカルボン酸成分として、主にアジピン酸を使用

し、その他にセバシン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカンカルボン酸、ウンデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等を1種もしくは2種以上を任意の割合で使用できる。

【0015】

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸を含み、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上含む。

【0016】

前記のポリアミド樹脂組成物中のポリアミド樹脂のジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミンを使用し、その他にエチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサンジアミン、ビスー(4-アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類、パラキシリレンジアミン、パラービスー(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン類が使用できる。

【0017】

これらジアミンは、1種もしくは2種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

【0018】

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミンを含み、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上含む。

【0019】

前記のジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類、パラアミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。とりわけ、 ϵ -カプロラクタムの使用が望ましい。

【0020】

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれ得る重合体の例としてはポリメタキシリレンアジパミドのような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体等が挙げられる。

【0021】

本発明のポリアミド樹脂組成物中のリン原子およびナトリウム原子の含有量としては、リン原子(P)とナトリウム原子(Na)が下記式(1)、(2)の範囲を満たすことが好ましい。

【0022】

$$30 \leq P < 200 \text{ ppm} \cdots (1) \quad \text{ppmはポリマー1kg当りの量 (mg)}$$

$$3.0 < \text{Na/Pモル比} < 7.0 \cdots (2)$$

リン原子の含有量Pに関して、下限はより好ましくは40 ppm、さらに好ましくは50 ppm、特に好ましくは90 ppmである。上限としては好ましくは170 ppm、より好ましくは160 ppm、さらに好ましくは150 ppm、特に好ましくは130 ppmである。リン原子含有量が少なすぎる場合には、熱安定性が低下しやすく、ポリマーの色調を悪化させやすい。また、逆にリン原子の含有量多すぎる場合には、添加剤にかかる原料費が多くなり、コストアップの一因となったり、フィルターの異物詰りが多くなり、後工程での生産性の低下が懸念される。

【0023】

また、Na/Pモル比に関して、下限はより好ましくは3.5、さらに好ましくは4.0、さらに好ましくは4.5である。上限はより好ましくは6.5、さらに好ましくは6

． 0、いっそう好ましくは 5． 5である。Na/Pモル比が小さすぎる場合、粘度上昇が激しく、成形時のゲル化物の混入が多くなる危険性があり、熔融濾過時の背圧上昇を生じやすい。また、逆にNa/Pモル比が大きすぎる場合、重合反応速度が非常に遅くなりやすく、生産性が低下しやすい。

【0024】

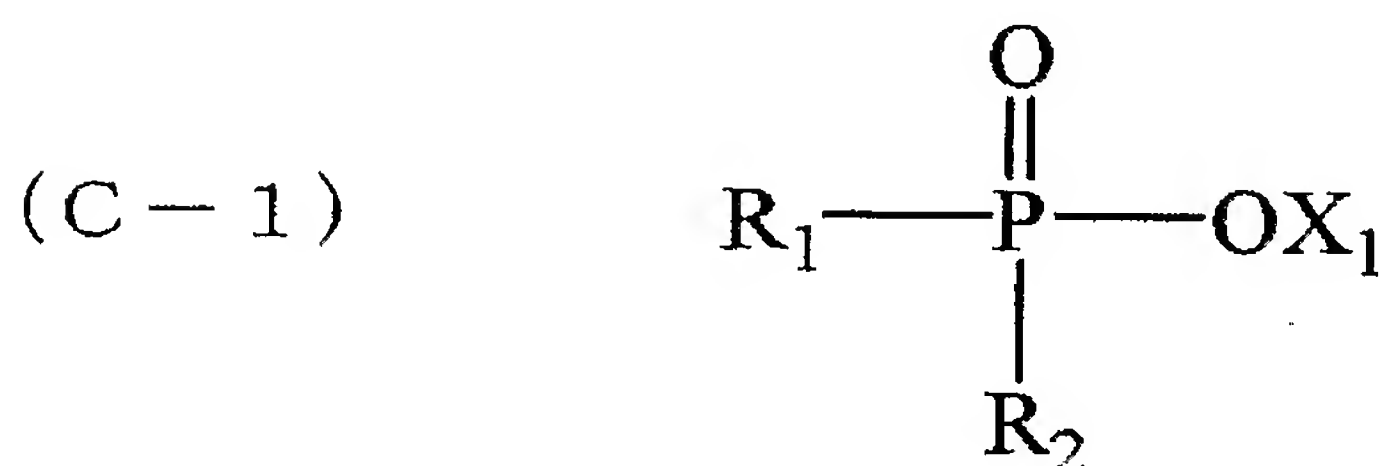
ナトリウム原子含有量の下限は、好ましくは 80 ppm、より好ましくは 120 ppm、さらに好ましくは 150 ppm、特に好ましくは 200 ppmである。上限としては好ましくは 900 ppm、より好ましくは 600 ppmである。

【0025】

本発明に用いられるポリアミド樹脂組成物中のリン原子を含有する化合物としては、下記化学式 (C-1) ～ (C-4) で表される化合物が挙げられる。

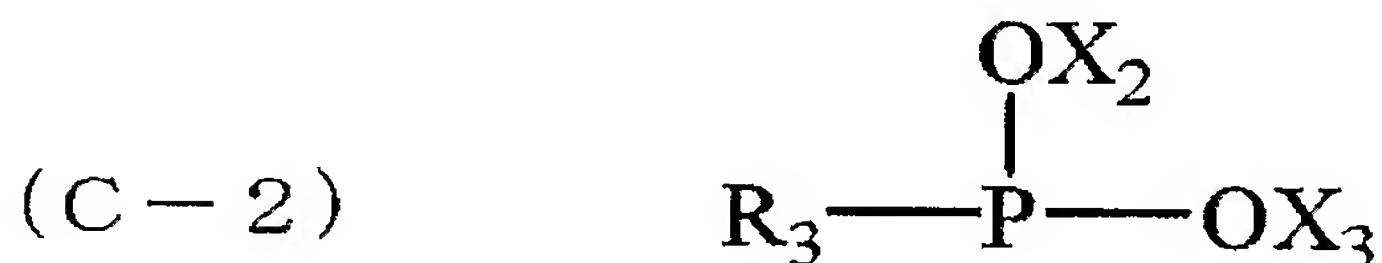
【0026】

【化1】



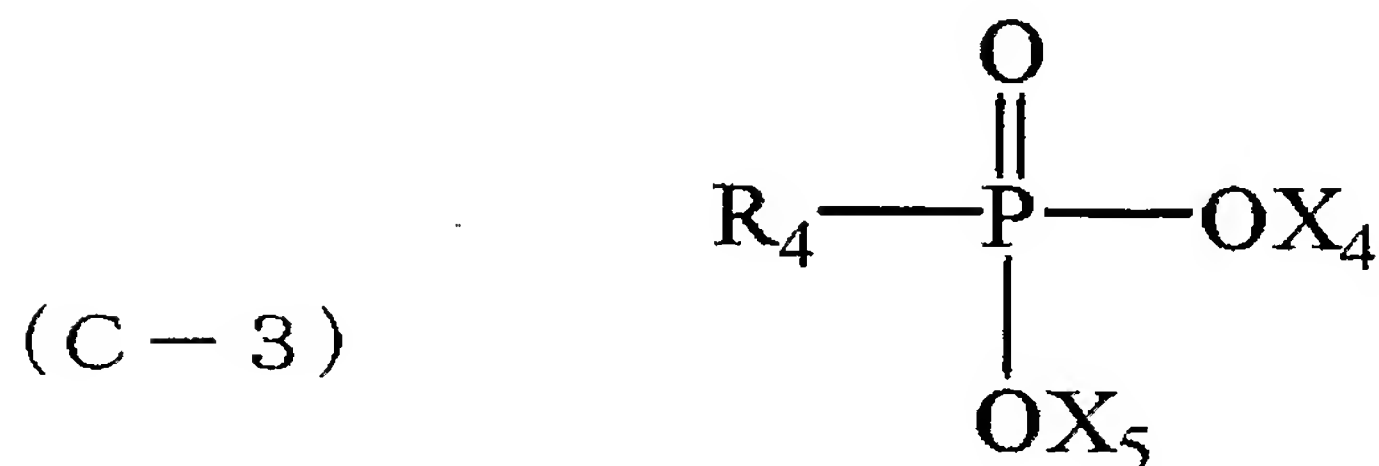
【0027】

【化2】



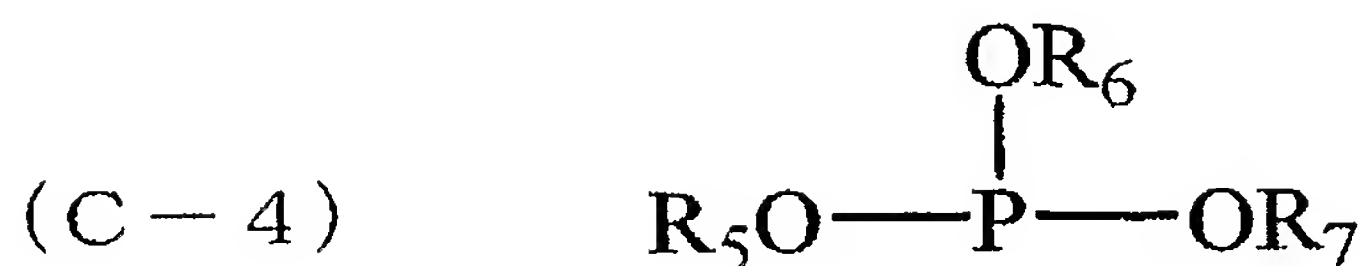
【0028】

【化3】



【0029】

【化4】

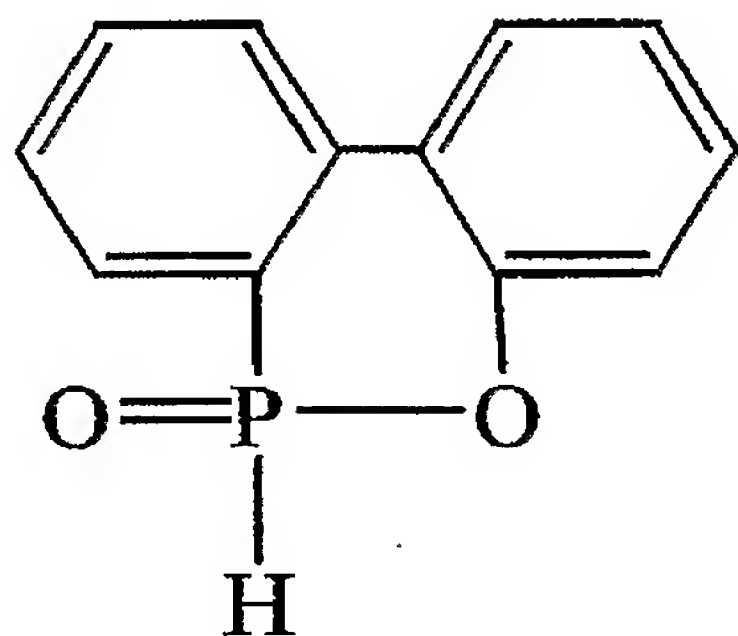


(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)

化学式 (C-1) で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸エチル、

【0030】

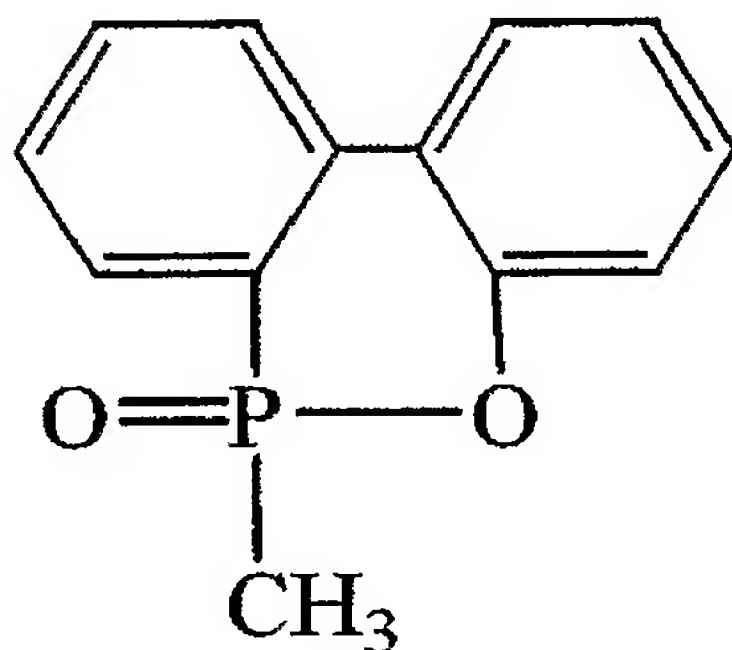
【化5】



または

【0031】

【化6】



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物の縮合物などがある。

【0032】

化学式 (C-2) で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。

【0033】

化学式 (C-3) で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホ

スホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウムなどがある。

化学式 (C-4) で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。また、本発明のポリアミド樹脂組成物において使用され得るナトリウム金属化合物としては、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、炭酸ナトリウムなどが挙げられるが、とりわけ、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウムを使用するのが好ましい。但し、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

【0034】

本発明で用いられるポリアミド樹脂組成物に前記リン原子含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中に添加するかあるいは該重合体に熔融混合してもよい。固相重合の際のポリアミドの熱劣化を防止する目的のためには、重合開始前にリン原子含有化合物を添加しておくことが好ましい。

【0035】

また、本発明のポリアミド樹脂組成物は、チップに成形した際の $C o - b$ 値が下記式 (3) を満たすことが望ましい。

【0036】

$$-3 < C o - b < 5 \cdots (3)$$

$C o - b$ 値の上限は、好ましくは 4 であり、より好ましくは 3 であり、さらに好ましくは 2 である。 $C o - b$ 値が高すぎる場合、ボトル、フィルム、繊維等の後工程の加工時に黄色の着色が目立ち製品としての品位が落ちやすい。また、 $C o - b$ 値を過度に低くしようとすると、リン原子含有化合物等の安定剤の添加量が多くなり過ぎやすく、コスト面で不利に働き、かつ添加剤に起因するフィルター詰まりが起こりやすい。

【0037】

本発明ポリアミド樹脂組成物は、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱して反応させる方法あるいは常圧下でジアミンとジカルボン酸を加熱して直接反応させる方法により製造することができる。また、これらの熔融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度のポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

【0038】

前記のポリアミド樹脂組成物の製造における重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

【0039】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、背圧上昇係数 $K *$ について、下記式 (4) を満たすことが好ましい。

【0040】

$$0 < K * < 15 \cdots (4)$$

$K *$ は背圧上昇係数

$$K * = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$

であり、フィルター濾過径は $20 \mu\text{m}$ である。

ポリアミド樹脂組成物を一軸押出機 (ヒーター設定温度 285°C 、平均滞留時間 10 分) を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用し、 $3 \sim 6 \text{ g/min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録し、4 hr 流した後のその圧力差を下記式にあてはめ、背圧上昇係数 ($K *$) を求めた。

【0041】

$$K * = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$

$\Delta P \text{ (MPa)}$: ギヤポンプ二次圧の 4 hr 後の圧力 - 初期圧

$T \text{ (hr)}$: ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間 (4 hr)

Q (kg/hr) : ポリアミド樹脂組成物の吐出量 (3~6 g/min)

S (cm²) : フィルターの濾過面積 (1.538 cm²)

背圧上昇係数K*はより好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下、ひときわ好ましくは7以下、いっそう好ましくは6以下、特に好ましくは5未満である。

【0042】

背圧上昇係数K*の下限については、添加剤の配合なしのときのK*と同じ値にまで下げることが好ましく、添加剤なしの場合のK*の値が現実的には下限の一つの目安となる。K*の下限は、特に限定されないが、1つの実施態様では1であり、別の実施態様では1.5であり、さらに別の実施態様では2であり、さらなる実施態様では2.5である。

【0043】

また、背圧上昇係数K*が高すぎる場合には、ボトル成形時、フィルムの製膜時などフィルター濾過を必要とする後工程において、詰りの発生頻度が高くなりやすく、生産性の低下によるコストアップとなる可能性が高い。K*が5以上15未満の場合には、わずかにフィルターの目詰まりが観察されるが、実用上問題となるレベルではなく、十分に本発明の目的を達成することができる。ただし、極めて長時間の連続生産を行う場合には、目詰まりが増大する可能性があり得るので、極めて長時間の連続生産を行う場合には、K*が5未満であることが好ましい。

【実施例】

【0044】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定させるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

(1) ポリアミド樹脂組成物の相対粘度 (RV)

試料0.25 gを96%硫酸25 mlに溶解し、この溶液10 mlをオストワルド粘度管にて20℃で測定、下式より求めた。

【0045】

$$RV = t / t_0$$

t₀ : 溶媒の落下秒数

t : 試料溶液の落下秒数

(2) ポリアミド樹脂組成物のカラーb値

カラーメーター (日本電色社製、Model 1001DP) を使用し、重合後に得られたチップ状の樹脂を測定セルに詰めて得られた測定サンプルのカラーb値を測定した。

(3) Pの分析

試料を炭酸ソーダ共存下において乾式灰化分解するか、硫酸・硝酸・過塩素酸系または硫酸・過酸化水素水系において湿式分解し、リンを正リン酸とした。次いで、1 mol/L硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させて、リンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の830 nmの吸光度を吸光光度計 (島津製作所製、UV-150-02) で測定して比色定量した。

(4) Na、Liの分析

試料を白金ルツボにて、灰化分解し、6 mol/L塩酸を加えて蒸発乾固した。1.2 mol/L塩酸で溶解し、その溶液を原子吸光 (島津製作所製、AA-640-12) で定量した。

(5) 背圧上昇試験

ポリアミド樹脂組成物を一軸押出機 (ヒーター設定温度285℃、平均滞留時間10分) を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用し、3~6 g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 μmのフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr流した後のその圧力差を下記式にあてはめ、背圧上昇係数 (K*) を求めた。

【0046】

$$K* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$

ΔP (MPa) : ギヤポンプ二次圧の4 hr後の圧力-初期圧

T (h r) : ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間 (4 h r)
Q (k g / h r) : ポリアミド樹脂組成物の吐出量 (3 ~ 6 g / m i n)
S (c m²) : フィルターの濾過面積 (1. 5 3 8 c m²)

実施例 1

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積 2 5 0 リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン 2 7. 6 6 k g、アジピン酸 2 9. 6 5 k g を内温 8 5 °C にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として N a H₂ P O₂ · H₂ O 1. 3 7 g、C H₃ C O O N a 3. 7 1 g を投入して 1 5 分攪拌した。その溶液を内容積 2 7 0 リットルの反応缶に移送し、缶内温度 1 9 0 °C、缶内圧 1. 0 M P a の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が 2 3 5 °C になった時点で、缶内圧を 6 0 分間かけて常圧に戻した。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、2 0 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2. 1 0、C o - b 値は 3. 3 であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、冷却後チップを得た。水分率は 2 0 0 p p m であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は P = 4 0 p p m、N a = 1 3 4 p p m、L i = 0 p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して 6 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μ m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 2. 5 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【 0 0 4 7 】

実施例 2

ポリアミドの重合方法は添加剤として N a H₂ P O₂ · H₂ O 1. 7 1 g、C H₃ C O O N a 3. 9 7 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2. 2 3、C o - b 値は 3. 1 であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の水分率は 2 5 0 p p m であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は P = 5 0 p p m、N a = 1 4 8 p p m、L i = 0 p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して 6 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μ m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 3. 5 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【 0 0 4 8 】

実施例 3

ポリアミドの重合方法は添加剤として N a H₂ P O₂ · H₂ O 3. 4 2 g、C H₃ C O O N a 6. 6 2 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2. 1 5、C o - b 値は - 0. 8 であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、さらに内温 1 8 0 °C で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の R V は 2. 6 5、C o - b 値は - 1. 1、水分率は 2 0 0 p p m であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は P = 1 0 0 p p m、N a = 2 6 0 p p m、L i = 0 p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して 3 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μ m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 1 4 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 4 9】

実施例 4

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.42 g、 CH_3COONa 7.95 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.10、C o - b 値は -0.9 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃、12 hr で乾燥させ、さらに内温 180℃ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の RV は 2.65、C o - b 値は -1.3、水分率は 200 ppm であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は $\text{P} = 100 \text{ ppm}$ 、 $\text{Na} = 297 \text{ ppm}$ 、 $\text{Li} = 0 \text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、溶融させて、ギヤポンプを使用して 3 g/min で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr 流した後の背圧上昇係数 (K^*) は 7.8 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 0】

実施例 5

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.42 g、 CH_3COONa 10.59 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.12、C o - b 値は 1.0 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 hr 乾燥させた。その時のリン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は $\text{P} = 100 \text{ ppm}$ 、 $\text{Na} = 371 \text{ ppm}$ 、 $\text{Li} = 0 \text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、溶融させて、ギヤポンプを使用して 6 g/min で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr 流した後の背圧上昇係数 (K^*) は 3.7 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 1】

実施例 6

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.42 g、 CH_3COONa 10.59 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.12、C o - b 値は 1.0 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 hr 乾燥させ、さらに内温 180℃ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の RV は 2.65、C o - b 値は 2.0、水分率は 200 ppm であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は $\text{P} = 100 \text{ ppm}$ 、 $\text{Na} = 371 \text{ ppm}$ 、 $\text{Li} = 0 \text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、溶融させて、ギヤポンプを使用して 3 g/min で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr 流した後の背圧上昇係数 (K^*) は 4.5 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 2】

実施例 7

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5.13 g、 CH_3COONa を 15.89 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.15、C o - b 値は -0.8 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 hr 乾燥させ、さらに内温 180℃ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の RV は 2.50、C o - b 値は 1.5、水分率は 200 ppm であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は P

= 1 5 0 p p m、N a = 5 5 7 p p m、L i = 0 p p mであった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して 3 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μ m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 5. 2 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 3】

実施例 8

ポリアミドの熔融重合方法は添加剤として N a H₂ P O₂ · H₂ O 6. 5 0 g、C H₃ C O O N a を 2 5. 1 6 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2. 1 5、C o - b 値は 3. 5 であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、さらに内温 1 8 0 °C で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の R V は 2. 1 0、C o - b 値は 2. 5、水分率は 2 5 0 p p m であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は P = 1 9 0 p p m、N a = 8 4 6 p p m、L i = 0 p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して 6 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μ m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 4. 0 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 4】

実施例 9

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積 2 5 0 リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン 2 7. 6 6 k g、アジピン酸 2 6. 4 1 k g、テレフタル酸 3. 3 4 k g を内温 1 0 0 °C にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として N a H₂ P O₂ · H₂ O 5. 1 3 g、C H₃ C O O N a を 1 3. 9 1 g を投入して 1 5 分攪拌した。その溶液を内容積 2 7 0 リットルの反応缶に移送し、缶内温度 1 9 0 °C、缶内圧 1. 0 M P a の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が 2 3 5 °C になった時点で、缶内圧を 6 0 分間かけて常圧に戻した。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、2 0 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2. 3 5、C o - b 値は 4. 9 であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は P = 1 5 0 p p m、N a = 5 0 1 p p m、L i = 0 p p m であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の R V は 2. 3 5、C o - b 値は 4. 9、水分率は 2 5 0 p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して 3 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μ m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 1 4 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 5】

実施例 1 0

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積 2 5 0 リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン 2 7. 6 6 k g、アジピン酸 2 6. 4 1 k g、シクロヘキサジカルボン酸 3. 4 5 k g を内温 1 0 0 °C にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として N a H₂ P O₂ · H₂ O 5. 1 3 g、C H₃ C O O N a を 1 3. 9 1 g を投入して 1 5 分攪拌した。その溶液を内容積 2 7 0 リットルの反応缶に移送し

、缶内温度 1 9 0 °C、缶内圧 1 . 0 M P a の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が 2 3 5 °C になった時点で、缶内圧を 6 0 分間かけて常圧に戻した。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、2 0 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2 . 3、C o - b 値は 6 . 6 であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は $P = 1 5 0 \text{ ppm}$ 、 $Na = 5 0 1 \text{ ppm}$ 、 $Li = 0 \text{ ppm}$ であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の R V は 2 . 3 0、C o - b 値は - 2 . 3、水分率は 2 5 0 ppm であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して 6 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μm のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 1 2 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 6】

比較例 1

ポリアミドの重合方法は添加剤として $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 6 . 8 4 g、 CH_3COONa を 1 0 . 5 9 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2 . 1 5、C o - b 値は - 2 . 2 であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、さらに内温 1 8 0 °C で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の R V は 2 . 6 5、C o - b 値は - 2 . 9、水分率は 2 0 0 ppm であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は $P = 2 0 0 \text{ ppm}$ 、 $Na = 4 4 0 \text{ ppm}$ 、 $Li = 0 \text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して 3 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μm のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 2 0 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりが観察された。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0 0 5 7】

比較例 2

ポリアミドの重合方法は添加剤として $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 4 . 5 5 g、 CH_3COONa 3 . 5 2 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2 . 1 5、C o - b 値は - 1 . 0 であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、さらに内温 1 8 0 °C で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の R V は 2 . 6 5、C o - b 値は - 1 . 7、水分率は 2 0 0 ppm であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は $P = 1 3 3 \text{ ppm}$ 、 $Na = 1 9 0 \text{ ppm}$ 、 $Li = 0 \text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して 3 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 2 0 μm のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K*) は 2 9 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりが観察された。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物が観察された。

【0 0 5 8】

比較例 3

ポリアミドの重合方法は添加剤として $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 0 . 8 6 g、 CH_3COONa 2 . 6 5 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (R V) は 2 . 1 1、C o - b 値は 5 . 0 であった。その得られた樹脂を 1 0 0 L のブレンダーで内温 1 2 0 °C にて 1 2 h r 乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の水分率は 2 5 0 ppm であった。また、リン原子、ナトリウム原子およびリチウム原子の残存量は

P = 25 ppm、Na = 93 ppm、Li = 0 ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポンプを使用して6 g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 μ mのフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr流した後の背圧上昇係数(K*)は4.5であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

【0059】

比較例 4

ポリアミドの重合方法は添加剤としてNaH₂PO₂ · H₂O 5.13 g、CH₃COONa 3.42 gを投入した以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度(RV)は2.15、Cob値は-1.0であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて12 hr乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Cob値は-1.5、水分率は200 ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子およびチウム原子の残存量はP = 100 ppm、Na = 220 ppm、Li = 0 ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して3 g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 μ mのフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr流した後の背圧上昇係数(K*)は17であった。フィルターを確認したところ、目詰まりが観察された。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物が観察された。

【0060】

【表 1】

【表 1】

	使用原料 ジカルボン酸// ジアミン (モル%)	P 原子 (ppm)	Na 原子 (ppm)	Na/P モル比	RV	カラー b	背圧上昇 係数 K *	フィル ター 目詰	熱劣化 状態
実施例 1	AA//MXDA 100//100	40	134	4.5	2.10	3.3	2.5	◎	○
実施例 2	AA//MXDA 100//100	50	148	4.0	2.23	3.1	3.5	◎	○
実施例 3	AA//MXDA 100//100	100	260	3.5	2.65	-1.1	14	○	○
実施例 4	AA//MXDA 100//100	100	297	4.0	2.65	-1.3	7.8	○	○
実施例 5	AA//MXDA 100//100	100	371	5.0	2.12	1.0	3.7	◎	○
実施例 6	AA//MXDA 100//100	100	371	5.0	2.65	2.0	4.5	◎	○
実施例 7	AA//MXDA 100//100	150	557	5.0	2.50	1.5	5.2	○	○
実施例 8	AA//MXDA 100//100	190	846	6.0	2.1	2.5	4.0	◎	○
実施例 9	AA/TPA//MXDA 90/10//100	150	501	4.5	2.35	4.9	14	○	○
実施例 10	AA/CHDA//MXDA 90/10//100	150	501	4.5	2.30	-2.3	12	○	○
比較例 1	AA//MXDA 100//100	200	440	3.0	2.65	-2.9	20	×	○
比較例 2	AA/MXDA 100//100	133	190	2.0	2.65	-1.7	29	×	×
比較例 3	AA/MXDA 100//100	25	93	5.0	2.11	5.0	4.5	◎	○
比較例 4	AA/MXDA 100//100	100	220	3.0	2.65	-1.5	17	×	×

AA: アジピン酸

TPA: テレフタル酸

CHDA: 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸

MXDA: メタキシリレンジアミン

フィルター目詰: ◎目詰まりが観察されない、○目詰まりがわずかに観察されるが、
実用上問題とならないレベルである; ×、目詰が観察される

ゲル化物の状態: ○、ゲル化物が観察されない; ×、ゲル化物が観察される

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、それらを成形する際の熱安定性が良好で、かつ、フィルター背圧上昇の少ない優れたポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) を含むポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂組成物のリン原子 (P) とナトリウム原子 (Na) の含有量について下記式 (1)、(2) を満たすことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

$$30 \leq P < 200 \text{ ppm} \cdots (1)$$

$$3 < \text{Na} / \text{P} \text{ モル比} < 7 \cdots (2)$$

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 7 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社